

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000377

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0401614  
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 13 May 2005 (13.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 AVR. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>18 FEV. 2004</b> INPI PARIS 34 SP LIEU <b>0401614</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>18 FEV. 2004</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Philippe DUBRUC RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) RA 04002			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION A BASE D'OR ET D'UN OXYDE REDUCTIBLE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR, NOTAMMENT POUR L'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA ACETOW GmbH	
Prénoms			
Forme juridique		GmbH de droit allemand	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . . .	
Adresse	Rue	Engesserstrasse 8	
	Code postal et ville	79108 Freiburg	
Pays		Allemagne	
Nationalité		Allemande	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

18 FEB 2004 Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES  
DATE 75 INPI PARIS 34 SP  
LIEU 0401614

N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier :</b> (facultatif)		RA 04002	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		DUBRUC	
Prénom		Philippe	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	Aubervilliers Cédex
N° de téléphone (facultatif)		01.53.56.54.09	
N° de télécopie (facultatif)		01.53.56.54.10	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Philippe DUBRUC		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

COMPOSITION A BASE D'OR ET D'UN OXYDE REDUCTIBLE, PROCEDE  
DE PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR, NOTAMMENT  
POUR L'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE

5

La présente invention concerne une composition à base d'or et d'un oxyde réductible, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur, notamment pour l'oxydation du monoxyde de carbone.

10 Il existe déjà des catalyseurs à base d'or qui sont utilisés notamment dans des procédés d'oxydation du CO. Par ailleurs, un certain nombre de ces procédés d'oxydation se déroulent à des températures relativement basses, par exemple inférieures à 250°C, notamment dans des réactions de water-gas shift. On cherche même à oxyder le CO à la température ambiante, par exemple dans des procédés de traitement de l'air, et/ou dans des conditions  
15 dures telles que des vitesses volumiques horaires (vvh) très élevées, c'est le cas par exemple du traitement des fumées de cigarettes.

Les catalyseurs disponibles actuellement et qui sont utilisables d'un point de vue économique ne présentent pas des performances suffisantes pour répondre à ce besoin.

20 L'objet de l'invention est de fournir des catalyseurs efficaces à températures faibles et/ou à vvh élevées.

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'or sur un support à base d'au moins un oxyde réductible, et elle est caractérisée en ce que sa teneur en halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus  
25 0,05, en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm et en ce qu'elle a subi un traitement de réduction, étant exclues les compositions avec des supports dans lesquels le seul ou les seuls oxydes réductibles sont l'oxyde de cérium, l'oxyde de cérium en combinaison avec l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium en combinaison avec l'oxyde de praséodyme, l'oxyde de cérium en combinaison avec de l'oxyde de titane ou  
30 de l'oxyde d'étain dans une proportion atomique Ti/Ce ou Sn/Ce inférieure à 50%.

L'invention concerne aussi le procédé de préparation de cette composition qui, selon un premier mode de réalisation, est caractérisé en ce  
35 qu'il comporte les étapes suivantes :

- on met en contact un composé à base d'au moins un oxyde réductible et un composé à base d'un halogénure d'or en formant une suspension de ces composés, le pH du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;

COMPOSITION A BASE D'OR ET D'UN OXYDE REDUCTIBLE, PROCEDE  
DE PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR, NOTAMMENT  
POUR L'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE

5 La présente invention concerne une composition à base d'or et d'un oxyde réductible, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur, notamment pour l'oxydation du monoxyde de carbone.

10 Il existe déjà des catalyseurs à base d'or qui sont utilisés notamment dans des procédés d'oxydation du CO. Par ailleurs, un certain nombre de ces procédés d'oxydation se déroulent à des températures relativement basses, par exemple inférieures à 250°C, notamment dans des réactions de conversion du gaz à l'eau (water gas shift). On cherche même à oxyder le CO à la température ambiante, par exemple dans des procédés de traitement de l'air, et/ou dans des conditions dures telles que des vitesses volumiques  
15 horaires (vvh) très élevées, c'est le cas par exemple du traitement des fumées de cigarettes.

Les catalyseurs disponibles actuellement et qui sont utilisables d'un point de vue économique ne présentent pas des performances suffisantes pour répondre à ce besoin.

20 L'objet de l'invention est de fournir des catalyseurs efficaces à températures faibles et/ou à vvh élevées.

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'or sur un support à base d'au moins un oxyde réductible, et elle est caractérisée en ce que sa teneur en halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus  
25 0,05, en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm et en ce qu'elle a subi un traitement de réduction, étant exclues les compositions avec des supports dans lesquels le seul ou les seuls oxydes réductibles sont l'oxyde de cérium, l'oxyde de cérium en combinaison avec l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium en combinaison avec l'oxyde de praséodyme, l'oxyde de cérium en combinaison avec de l'oxyde de titane ou  
30 de l'oxyde d'étain dans une proportion atomique Ti/Ce ou Sn/Ce inférieure à 50%.

L'invention concerne aussi le procédé de préparation de cette composition qui, selon un premier mode de réalisation, est caractérisé en ce  
35 qu'il comporte les étapes suivantes :

- on met en contact un composé à base d'au moins un oxyde réductible et un composé à base d'un halogénure d'or en formant une suspension de ces composés, le pH du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;

- on sépare le solide du milieu réactionnel;
- on lave le solide avec une solution basique;

le procédé comprenant en outre un traitement de réduction soit avant, soit après l'étape précitée de lavage.

5 L'invention concerne aussi un procédé selon un deuxième mode de réalisation qui est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on dépose de l'or sur un composé à base d'au moins un oxyde réductible par imprégnation ou par échange ionique;

10 - on lave le solide issu de l'étape précédente avec une solution basique présentant un pH d'au moins 10;

le procédé comprenant en outre un traitement de réduction soit avant, soit après l'étape précitée de lavage.

15 Les compositions de l'invention sont efficaces à des températures basses, à des vvh élevées et en outre avec des teneurs en or qui sont faibles. D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

20 La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence dans cette description est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

25 On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

30 Comme indiqué plus haut, la composition de l'invention comprend de l'or et un oxyde réductible. L'oxyde réductible forme un support.

35 Le terme « support » doit être pris dans un sens large pour désigner, dans la composition de l'invention, le ou les constituants qui sont majoritaires dans la composition, l'élément supporté étant présent essentiellement en surface de ces constituants. Pour simplifier, on parlera dans la suite de la description de support et de phase supportée mais on comprendra que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention dans le cas où un élément décrit comme appartenant à la phase supportée serait présent dans le support, par exemple en y ayant été introduit lors de la préparation même du support.



Par oxyde réductible, on entend un oxyde d'un métal qui peut présenter plusieurs degrés d'oxydation.

Comme oxydes réductibles qui conviennent dans le cadre de la présente invention, on peut mentionner les oxydes des métaux de transition et les  
5 oxydes des terres rares. Par métaux de transition, on entend les éléments des groupes IIIA à IIB de la classification périodique.

On peut mentionner plus particulièrement les oxydes de titane, de manganèse, de fer, de cuivre, de cobalt ou d'étain. Le support peut donc être avantageusement à base d'au moins un de ces oxydes.

10 Comme cela a été indiqué plus haut, ne rentrent pas dans le cadre de la présente invention quelques supports particuliers. Il s'agit des supports à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, d'oxyde de cérium et d'oxyde de praséodyme, d'oxyde de cérium en combinaison avec de  
15 l'oxyde de titane ou de l'oxyde d'étain dans une proportion atomique Ti/Ce ou Sn/Ce inférieure à 50%, dans la mesure où ces oxydes sont les seuls oxydes réductibles présents dans le support. On notera donc qu'un support à base des oxydes précités mais contenant en outre un autre oxyde réductible, par exemple de l'oxyde de manganèse, n'est pas exclu de la présente invention.

Le composé utilisé pour le support doit présenter par ailleurs une surface  
20 spécifique suffisamment élevée pour permettre une dispersion de l'or à sa surface convenable pour que l'or puisse avoir une activité catalytique suffisante.

Enfin, la composition de l'invention doit avoir subi un traitement de réduction. Par traitement de réduction on entend un traitement qui est conduit  
25 dans des conditions telles que le support (oxyde réductible) et la phase supportée (or) sont tous les deux réduits. Le fait pour la composition d'avoir subi un tel traitement peut se traduire par la présence d'un défaut d'oxygène dans le support, c'est à dire que la quantité d'oxygène de l'oxyde formant le support est inférieure à la quantité stœchiométrique. Ce défaut d'oxygène peut  
30 par exemple être mis en évidence par diffraction aux rayons X ou par une analyse selon la technique XPS.

Il faut noter que la composition de l'invention peut contenir de l'or avec, en outre, au moins un autre élément métallique choisi parmi l'argent, le platine, le palladium et le cuivre. Dans ce cas, ce ou ces autres éléments métalliques  
35 peuvent être présents par exemple dans une quantité de 5% à 50% par rapport à l'or, cette quantité étant exprimée en % molaire élément(s) métallique(s)/or.

Les teneurs en or, ou en or et élément métallique précité, de la composition ne sont pas critiques, elles correspondent aux teneurs généralement utilisées dans les catalyseurs pour obtenir une activité catalytique. A titre d'exemple, cette teneur est d'au plus 5%, notamment d'au plus 1%. Elle peut être plus particulièrement d'au plus 0,5% et même d'au plus 0,25%. Des teneurs supérieures à 5% n'ont généralement pas d'intérêt d'un point de vue économique. Ces teneurs sont exprimées en pourcentage massique d'or, éventuellement avec l'élément métallique, par rapport à l'oxyde (ou aux oxydes) qui constitue le support.

La composition de l'invention présente deux autres caractéristiques spécifiques.

La première est sa teneur en halogène. L'halogène peut être plus particulièrement le brome ou le chlore. Cette teneur, qui est exprimée par le rapport molaire halogène/or, est d'au plus 0,05. Plus particulièrement, elle est d'au plus 0,04 et encore plus particulièrement d'au plus 0,025.

Le dosage de l'halogène peut être réalisé en mettant en œuvre la méthode suivante. La quantité de catalyseur nécessaire à l'analyse est vaporisée dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique (mélange  $H_2/O_2$  à environ  $2000^{\circ}C$ ). La vapeur résultante est piégée dans une solution aqueuse contenant de l'eau oxygénée. Dans le cas où un résidu solide est obtenu à l'issue du traitement sous chalumeau oxhydrique celui-ci est mis en suspension dans la solution où ont été recueillis les gaz de combustion (eau +  $H_2O_2$ ) puis on filtre. Le filtrat recueilli est ensuite analysé par chromatographie ionique et la teneur en halogène calculée en intégrant le facteur de dilution adéquat. On calcule enfin la teneur en halogène du catalyseur en tenant compte de la masse de catalyseur utilisée pour l'analyse.

L'autre caractéristique est la taille des particules d'or présentes dans la composition. Ces particules ont une taille d'au plus 10 nm. De préférence, elle est d'au plus 3 nm.

Ici, et pour l'ensemble de la présente description, cette taille est déterminée à partir de l'analyse des spectres RX de la composition, en utilisant la largeur (l) à mi-hauteur du pic de diffraction de l'or. La taille des particules est proportionnelle à l'inverse (1/l) de la valeur de cette largeur l. On notera que l'analyse RX ne permet ni de détecter une phase correspondant à l'or pour des particules dont la taille est inférieure à 3nm ni de détecter l'or pour des teneurs en or inférieures à 0,25%. Dans ces deux cas, on peut utiliser alors l'analyse MET.

Le procédé de préparation de la composition de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé peut être mis en œuvre selon un premier mode de réalisation.

5 Dans ce premier mode, la première étape du procédé consiste à mettre en contact un composé à base d'un oxyde réductible et un composé à base d'un halogénure d'or et, le cas échéant d'un composé à base de platine, de palladium ou de cuivre. Cette mise en contact se fait en formant une suspension qui est généralement une suspension aqueuse.

10 Cette suspension de départ peut être obtenue à partir d'une dispersion préliminaire d'un support à base d'un oxyde réductible du type décrit plus haut, préparée en dispersant ce support dans une phase liquide, et par mélange avec une solution ou une dispersion du composé d'or. Comme composé de ce type, on peut utiliser les composés chlorés ou bromés de l'or, par exemple  
15 l'acide chloraurique  $\text{HAuCl}_4$  ou ses sels comme  $\text{NaAuCl}_4$  qui sont les composés les plus courants.

Dans le cas de la préparation d'une composition comprenant aussi de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre, on peut choisir comme composé de ces éléments les sels d'acides inorganiques comme les nitrates,  
20 les sulfates ou les chlorures.

On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates, propionates, oxalates ou les citrates. On peut citer enfin en particulier pour le  
25 platine l'hydroxyde de platine (II) tétrammine.

Pour la suite de la description du procédé on ne mentionnera que le composé à base de l'halogénure d'or mais on devra comprendre que la description s'applique de même aussi au cas où on mettrait en œuvre un composé de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre tel que décrit ci-  
30 dessus.

La suspension de départ peut être obtenue par exemple en introduisant dans la dispersion du support la solution ou dispersion du composé d'or.

Selon une caractéristique spécifique du procédé, le pH de la suspension ainsi formée est amené à une valeur d'au moins 8, plus particulièrement d'au  
35 moins 8,5 et encore plus particulièrement d'au moins 9.

De préférence, on maintient le pH à la valeur d'au moins 8 lors de la formation de la suspension, lors de la mise en contact du composé à base d'un oxyde réductible et du composé à base d'halogénure d'or par introduction

concomitante d'un composé basique. Par exemple lorsque l'on procède en introduisant dans la dispersion du support la solution ou dispersion du composé d'or, on ajoute en même temps un composé basique. Le débit de composé basique peut être ajusté de manière à maintenir le pH du milieu à une valeur constante, c'est à dire une valeur variant de plus ou moins 0,3 unité de pH par rapport à la valeur fixée.

Comme composé basique, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde ou carbonate. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. On peut aussi mentionner l'urée. Le composé basique est généralement utilisé sous forme d'une solution.

Selon une variante du procédé, il est possible de mettre en œuvre une dispersion du support et une solution ou dispersion du composé d'or qui ont été toutes les deux préalablement amenées à un pH d'au moins 8 de sorte qu'il n'est pas nécessaire, lors de leur mise en contact, de rajouter un composé basique.

La mise en contact du composé à base d'oxyde de cérium et du composé à base d'halogénure d'or se fait généralement à température ambiante mais il est possible de la faire à chaud par exemple à une température d'au moins 60°C.

La suspension formée lors de la première étape du procédé est généralement maintenue sous agitation pendant une durée de quelques minutes.

Dans une deuxième étape, on sépare le solide du milieu réactionnel, par tout moyen connu.

Le solide ainsi obtenu est ensuite lavé avec une solution basique. De préférence, cette solution basique présente un pH d'au moins 8, plus particulièrement d'au moins 9. La solution basique peut être à base des mêmes composés basiques que ceux qui ont été mentionnés plus haut.

Ce lavage peut être réalisé selon toute méthode convenable, par exemple en utilisant la technique du lavage piston ou par redispersion. Dans ce dernier cas, on redisperse le solide dans la solution basique puis, généralement après un maintien sous agitation, on sépare le solide du milieu liquide.

Le lavage avec la solution basique peut être répété plusieurs fois si nécessaire. Il peut être suivi, éventuellement par un lavage à l'eau.

A l'issue du lavage, le solide obtenu est généralement séché. Le séchage peut être fait par toute méthode convenable, par exemple à l'air ou encore par lyophilisation.

Il n'est généralement pas nécessaire de procéder à une calcination.

5 Le procédé de l'invention comprend par ailleurs un traitement de réduction. Ce traitement de réduction peut avoir lieu soit avant le lavage avec la solution basique qui vient d'être décrit, soit après ce lavage. Dans ce dernier cas, ce traitement de réduction peut encore se faire avant le lavage à l'eau ou après celui-ci, dans le cas d'un tel lavage à l'eau, et avant ou après le séchage  
10 éventuel.

Différents types de traitement de réduction peuvent être envisagés.

On peut tout d'abord réaliser une réduction sous rayons ultra-violets; le traitement pouvant se faire, dans ce cas, sur une solution ou suspension du produit ou encore sur une poudre.

15 Ce traitement peut se faire avant ou après l'étape de lavage décrite plus haut.

En outre, le traitement de réduction peut se faire par voie gaz en utilisant un gaz réducteur qui peut être choisi parmi l'hydrogène, le monoxyde de carbone ou les hydrocarbures, ce gaz pouvant être utilisé dans une  
20 concentration volumique quelconque. On peut utiliser tout particulièrement de l'hydrogène dilué dans de l'argon. Dans le cas d'un traitement de réduction selon ce dernier type, celui-ci se fait après l'étape de lavage précitée.

Dans ce cas, le traitement se fait à une température qui est d'au plus 200°C, de préférence d'au plus 180°C. La durée de ce traitement peut être  
25 comprise entre 0,5 et 6 heures notamment.

Le procédé de l'invention peut aussi être mis en œuvre selon un second mode de réalisation qui va maintenant être décrit.

La première étape consiste à déposer l'or et, le cas échéant de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre, sur le composé à base d'un oxyde réductible par imprégnation ou par échange ionique.  
30

La méthode par imprégnation est bien connue. On utilise de préférence l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner, ici le support à base d'un oxyde réductible, un volume d'une solution du composé d'or qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

35 Le composé d'or est ici du même type que celui qui a été décrit plus haut pour le premier mode de réalisation.

Le dépôt par échange ionique est aussi une méthode connue. On peut utiliser là aussi le même type de composé d'or que précédemment.

Dans la seconde étape du procédé, le produit issu de l'étape précédente est ensuite lavé avec une solution basique dont le pH est d'au moins 10, de préférence d'au moins 11. Ce lavage peut se faire de la même manière et avec les mêmes composés basiques que décrits pour le procédé selon le premier mode.

Enfin, on peut mettre en œuvre aussi dans ce second mode de réalisation un traitement de réduction de la même manière que ce qui a été décrit plus haut.

Les compositions de l'invention telles qu'obtenues par le procédé décrit ci-dessus se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres, extrudés ou nids d'abeille de dimensions variables. Elles peuvent être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut par exemple comporter de l'alumine.

Les compositions de l'invention, telles que décrites ci-dessus ou obtenues par le procédé détaillé plus haut, peuvent être utilisées plus particulièrement, à titre de catalyseurs, dans les procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone.

Elles sont tout particulièrement efficaces pour des procédés de ce type qui sont mis en œuvre à des températures basses, on entend par là des températures d'au plus 250°C. Elles sont même efficaces à température ambiante. Par température ambiante, on entend ici et pour l'ensemble de la description sauf indication contraire, une température d'au plus 35°C, plus particulièrement dans une gamme de 10°C à 25°C. Enfin, elles peuvent aussi être efficaces dans des conditions de vvh élevées qui, par exemple, peuvent aller au moins jusqu'à 900.000 cm<sup>3</sup>/g<sub>catal</sub>/h.

Ainsi à titre d'exemple d'utilisation dans des procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone, elles peuvent être employées dans le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de water gas shift ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) à température inférieure à 100°C notamment, ou encore dans le traitement des gaz de réformage à température inférieure à 150°C, traitement du type PROX (oxydation préférentielle du CO en présence d'hydrogène). Dans le cas particulier du traitement des fumées de cigarette, la composition catalytique peut se présenter sous forme d'une poudre. Elle peut aussi subir une mise en forme adéquate, par exemple, elle peut être mise sous forme de granulés ou de paillettes. Dans le cas d'une poudre, la

Dans la seconde étape du procédé, le produit issu de l'étape précédente est ensuite lavé avec une solution basique dont le pH est d'au moins 10, de préférence d'au moins 11. Ce lavage peut se faire de la même manière et avec les mêmes composés basiques que décrits pour le procédé selon le premier mode.

Enfin, on peut mettre en œuvre aussi dans ce second mode de réalisation un traitement de réduction de la même manière que ce qui a été décrit plus haut.

Les compositions de l'invention telles qu'obtenues par le procédé décrit ci-dessus se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres, extrudés ou nids d'abeille de dimensions variables. Elles peuvent être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut par exemple comporter de l'alumine.

Les compositions de l'invention, telles que décrites ci-dessus ou obtenues par le procédé détaillé plus haut, peuvent être utilisées plus particulièrement, à titre de catalyseurs, dans les procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone.

Elles sont tout particulièrement efficaces pour des procédés de ce type qui sont mis en œuvre à des températures basses, on entend par là des températures d'au plus 250°C. Elles sont même efficaces à température ambiante. Par température ambiante, on entend ici et pour l'ensemble de la description sauf indication contraire, une température d'au plus 35°C, plus particulièrement dans une gamme de 10°C à 25°C. Enfin, elles peuvent aussi être efficaces dans des conditions de vvh élevées qui, par exemple, peuvent aller au moins jusqu'à 900.000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cata</sub>/h.

Ainsi à titre d'exemple d'utilisation dans des procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone, elles peuvent être employées dans le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de conversion du gaz à l'eau ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) à température inférieure à 100°C notamment, ou encore dans le traitement des gaz de réformage à température inférieure à 150°C, traitement du type PROX (oxydation préférentielle du CO en présence d'hydrogène). Dans le cas particulier du traitement des fumées de cigarette, la composition catalytique peut se présenter sous forme d'une poudre. Elle peut aussi subir une mise en forme adéquate, par exemple, elle peut être mise sous forme de granulés ou de paillettes. Dans le cas d'une poudre, la



granulométrie de la composition peut être comprise entre  $1\mu\text{m}$  et  $200\mu\text{m}$ . Dans le cas de granulés, cette taille peut se situer entre  $700\mu\text{m}$  et  $1500\mu\text{m}$ , pour les perles, la taille peut être comprise entre  $200\mu\text{m}$  et  $700\mu\text{m}$  et entre  $100\mu\text{m}$  et  $1500\mu\text{m}$  pour les paillettes.

5 La composition catalytique peut être incorporée par mélange ou collage avec la fibre qui constitue le filtre de la cigarette (par exemple l'acétate de cellulose) lors de la fabrication du filtre notamment dans le cas de filtres dits « Dual filter » ou « Triple filter ». La composition catalytique peut également être déposée sur la partie interne du papier enveloppant le câble constituant le  
10 filtre ("tipping paper") dans le cas d'un filtre de type "Patch filter". La composition catalytique pourra aussi être introduite dans la cavité d'un filtre de type "Cavity filter".

La quantité de composition catalytique utilisée n'est pas critique. Elle est limitée notamment par les dimensions du filtre et la perte de charge due à la  
15 présence de la composition dans le filtre. Elle est généralement d'au plus  $350\text{mg}$  par cigarette, de préférence elle est comprise entre  $20\text{mg}$  et  $100\text{mg}$  par cigarette.

L'invention concerne donc un filtre pour cigarette, qui contient une composition telle que décrite précédemment ou obtenue par le procédé  
20 détaillé plus haut.

On notera ici que le terme « cigarette » doit être pris au sens large pour couvrir tout article destiné à être fumé et à base de tabac enveloppé dans un tube par exemple à base de papier ou de tabac. Ce terme s'applique donc ici aussi aux cigares et cigarillos.

25 Enfin, les compositions de l'invention peuvent aussi être utilisées dans des traitements de purification de l'air dans le cas d'un air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan, d'une manière générale, les composés organiques volatils tels que les acides gras, les hydrocarbures, en particulier les hydrocarbures  
30 aromatiques et les composés malodorants. Ce traitement se fait par mise en contact de l'air à traiter avec une composition telle que décrite précédemment ou obtenue par le procédé détaillé plus haut. Les compositions de l'invention permettent de réaliser ce traitement à température ambiante.

Des exemples vont maintenant être donnés.

35 Dans ces exemples on donne des résultats pour l'oxydation du CO. Ces résultats ont été obtenus en mettant en œuvre le test catalytique d'oxydation du CO qui est décrit ci-dessous.



Le composé catalytique est testé sous forme de paillettes de 125 à 250µm qui sont obtenues par pastillage, broyage et tamisage de la poudre de composé catalytique. Le composé catalytique est placé dans le réacteur sur un fritté qui joue le rôle de support physique de la poudre.

5 Dans ce test, on fait passer sur le catalyseur un mélange synthétique contenant 1 à 10%vol de CO, 10%vol de CO<sub>2</sub>, 10%vol de O<sub>2</sub>, 1,8%vol de H<sub>2</sub>O dans N<sub>2</sub>. Le mélange gazeux circule en continu dans un réacteur en quartz contenant entre 25 et 200 mg de composé catalytique avec un débit de 30 L/h.

10 Lorsque la masse de composé catalytique est inférieure à 200 mg, du carbure de silicium SiC est ajouté de telle sorte que la somme des masses du composé catalytique et du SiC soit égale à 200 mg. SiC est inerte vis-à-vis de la réaction d'oxydation du CO et joue ici le rôle de diluant permettant d'assurer l'homogénéité du lit catalytique.

15 La conversion du CO est tout d'abord mesurée à température ambiante (T= 20°C dans les exemples) et ce n'est que lorsque cette conversion n'est pas totale à cette la température que celle-ci est augmentée à l'aide d'un four de la température ambiante à 300°C avec une rampe de 10°C/min. Les gaz en sortie du réacteur sont analysés par spectroscopie infrarouge par intervalle d'environ 10s afin de mesurer la conversion du CO en CO<sub>2</sub>.

20 Lorsque la conversion du CO n'est pas totale à température ambiante, les résultats sont exprimés en température de demi-conversion (T50%), température à laquelle 50% du CO présent dans le flux gazeux est converti en CO<sub>2</sub>.

25 Dans les exemples qui suivent, les composés catalytiques ont été évalués pour la réaction d'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> dans les conditions suivantes :

Conditions A : 3%vol CO – VVH=300 000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cata</sub>/h

Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO<sub>2</sub>, 10%volO<sub>2</sub>, 1,8%volH<sub>2</sub>O dans N<sub>2</sub>

30 Débit total: 30 L/h  
Masse de catalyseur: 100 mg  
VVH: 300 000 cc/g<sub>cata</sub>/h

Conditions B : 3%vol CO – VVH=600 000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cata</sub>/h

35 Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO<sub>2</sub>, 10%volO<sub>2</sub>, 1,8%volH<sub>2</sub>O dans N<sub>2</sub>  
Débit total: 30 L/h  
Masse de catalyseur: 50 mg  
VVH: 600 000 cc/g<sub>cata</sub>/h

Conditions C : 3%vol CO – VVH=900 000 cm<sup>3</sup>/g<sub>cata</sub>/h

Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO<sub>2</sub>, 10%volO<sub>2</sub>, 1,8%volH<sub>2</sub>O  
dans N<sub>2</sub>  
Débit total: 30 L/h  
5 Masse de catalyseur: 33 mg  
VVH: 900 000 cc/g<sub>cata</sub>/h

#### EXEMPLE 1

40g d'une poudre d'oxyde de titane de surface 75 m<sup>2</sup>/g sont dispersés  
10 sous agitation dans 250 ml d'eau. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à  
9 par ajout d'une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M.

Parallèlement 0,8g de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) sont dissous dans  
250 ml d'eau.

La solution d'or est alors ajoutée en une heure à la suspension d'oxyde  
15 de titane. Le pH de la suspension est maintenu entre 8,7 et 9,3 pendant l'ajout  
de la solution d'or par ajout d'une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M. La suspension  
résultante est maintenue sous agitation 20 minutes avant d'être filtrée sous  
vide.

Le gâteau obtenu est redispersé dans une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à pH 9  
20 dont le volume est équivalent à celui des eaux mères éliminées lors de la  
première étape de filtration. La suspension est maintenue sous agitation  
pendant 20 minutes. Cette procédure de lavage basique est reproduite 2 fois  
de plus. Le gâteau obtenu est finalement redispersé dans un volume d'eau  
équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de la première filtration puis  
25 filtré sous vide.

Le gâteau lavé est lyophilisé puis réduit 2h à 170°C par un mélange  
gazeux composé de 10 vol% de dihydrogène dilué dans de l'argon.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent  
au tableau 1 ci-dessous.

30

#### EXEMPLE 2

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans  
l'exemple 1 excepté que la poudre d'oxyde de titane utilisée développe une  
surface de 105 m<sup>2</sup>/g et que le gâteau lavé est séché à l'air 2h à 100°C au lieu  
35 d'être lyophilisé avant le traitement sous hydrogène dilué.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent  
au tableau 1 ci-dessous.

## EXEMPLE 3 COMPARATIF

Le catalyseur est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que le produit séché n'est pas traité sous hydrogène dilué.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent  
5 au tableau 1 ci-dessous.

## EXEMPLE 4

40g d'une poudre d'oxyde de titane de surface de 105 m<sup>2</sup>/g sont dispersés sous agitation dans 250 ml d'eau. Le pH de la suspension est  
10 ensuite ajusté à 9 par ajout d'une solution de NaOH 1M.

Parallèlement 0,8g de HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) sont dissous dans 250 ml d'eau. La solution est chauffée à 70°C puis son pH est amené à pH 9 par ajout d'une solution de NaOH 1M.

La solution d'or est alors ajoutée en 30 minutes à la suspension d'oxyde  
15 de titane. La suspension résultante est maintenue à 70°C sous agitation pendant 1 heure avant d'être filtrée sous vide.

Le gâteau obtenu est redispersé dans une solution de NaOH à pH 9 dont le volume est équivalent à celui des eaux mères éliminées lors de la première étape de filtration. La suspension est maintenue sous agitation pendant 20  
20 minutes. Cette procédure de lavage basique est reproduite une fois de plus. Le gâteau obtenu est finalement redispersé dans un volume d'eau équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de la première filtration puis filtré sous vide.

Le gâteau lavé est lyophilisé puis réduit 2h à 170°C par un mélange  
25 gazeux composé de 10vol% de dihydrogène dilué dans de l'argon.

Les analyses réalisées sur le catalyseur donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

30

Exemple	Taille des particules d'Au (nm)	Teneur en Au (%)	Cl/Au (molaire)
1	< 3	0,65	0,034
2	< 3	0,64	0,034
3	< 3	0,65	0,034
4	< 3	0,65	0,034

On donne dans le tableau 2 ci-dessous, les résultats obtenus avec les catalyseurs des exemples pour la conversion du CO.

Tableau 2

5

Exemple	Conditions A	Conditions B	Conditions C
1	100% à Ta	100% à Ta	
2	100% à Ta		
3	50% à 42°C		
4	100% à Ta	100% à Ta	100% à Ta

Ta : température ambiante = 20°C

On voit que le catalyseur de l'exemple 3 ne convertit que 50% du CO et ceci à une température supérieure à 35°C.

## REVENDEICATIONS

- 5           1- Composition à base d'or sur un support à base d'au moins un oxyde réductible, caractérisée en ce que sa teneur en halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus 0,05, en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm et en ce qu'elle a subi un traitement de réduction, étant exclues les compositions avec des supports
- 10           dans lesquels le seul ou les seuls oxydes réductibles sont l'oxyde de cérium, l'oxyde de cérium en combinaison avec l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium en combinaison avec l'oxyde de praséodyme, l'oxyde de cérium en combinaison avec de l'oxyde de titane ou de l'oxyde d'étain dans une proportion atomique Ti/Ce ou Sn/Ce inférieure à 50%.
- 15           2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le support est à base d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de titane, l'oxyde de manganèse, l'oxyde ferrique ou l'oxyde d'étain.
- 20           3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que sa teneur en halogène est d'au plus 0,04 et plus particulièrement d'au plus 0,025.
- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 3 nm.
- 25           5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'halogène est le chlore.
- 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en or est d'au plus 5%, plus particulièrement d'au plus 1%.
- 30           7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un autre élément métallique choisi parmi l'argent, le platine, le palladium et le cuivre.
- 35           8- Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'autre élément métallique précité est présent dans une quantité de 5% à 50% par rapport à l'or.

- 9- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
- on met en contact un composé à base d'au moins un oxyde réductible et un composé à base d'un halogénure d'or et, le cas échéant un composé à base d'argent, de platine, de palladium ou de cuivre, en formant une suspension de ces composés, le pH du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;
  - on sépare le solide du milieu réactionnel;
  - on lave le solide avec une solution basique;
- le procédé comprenant en outre un traitement de réduction soit avant, soit après l'étape précitée de lavage.
- 10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le pH du milieu formé est maintenu à la valeur d'au moins 8 lors de la formation de la suspension du composé à base d'au moins un oxyde réductible et du composé à base de l'halogénure d'or, et éventuellement du composé à base d'argent, de platine, de palladium ou de cuivre, par addition d'un composé basique.
- 11- Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le solide obtenu est lavé avec une solution basique présentant un pH d'au moins 8, de préférence d'au moins 9.
- 12- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
- on dépose de l'or et, le cas échéant de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre sur un composé à base d'au moins un oxyde réductible par imprégnation ou par échange ionique;
  - on lave le solide issu de l'étape précédente avec une solution basique présentant un pH d'au moins 10;
- le procédé comprenant en outre un traitement de réduction soit avant, soit après l'étape précitée de lavage.
- 13- Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que le traitement de réduction se fait avec un gaz réducteur à une température d'au plus 200°C, de préférence d'au plus 180°C.

14- Procédé d'oxydation du monoxyde de carbone, caractérisé en ce qu'on utilise, à titre de catalyseur, une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 9 à 13.

5

15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de water gas shift, dans le traitement des gaz de réformage (PROX).

10 16- Procédé de purification de l'air, cet air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan et les composés organiques volatils tels que les acides gras, les hydrocarbures, notamment les hydrocarbures aromatiques et les composés malodorants, caractérisé en ce qu'on met en contact l'air avec une composition selon l'une  
15 des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 9 à 13.

17- Filtre pour cigarette, caractérisé en ce qu'il contient une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé  
20 selon l'une des revendications 9 à 13.

14- Procédé d'oxydation du monoxyde de carbone, caractérisé en ce qu'on utilise, à titre de catalyseur, une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 9 à 13.

5

15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de conversion du gaz à l'eau (water gas shift), dans le traitement des gaz de réformage (PROX).

10

16- Procédé de purification de l'air, cet air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan et les composés organiques volatils tels que les acides gras, les hydrocarbures, notamment les hydrocarbures aromatiques et les composés malodorants, caractérisé en ce qu'on met en contact l'air avec une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 9 à 13.

15

17- Filtre pour cigarette, caractérisé en ce qu'il contient une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 9 à 13.

20





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		RA 04002	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		04 01614	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION A BASE D'OR ET D'UN OXYDE REDUCTIBLE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR, NOTAMMENT POUR L'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA ACETOW GmbH Engesserstrasse 8 79108 FREIBURG Allemagne			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		FAJARDIE	
Prénoms		Franck	
Adresse	Rue	3, rue Gustave Flaubert	
	Code postal et ville	92500	Rueil-Malmaison
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES	
Nom		VERDIER	
Prénoms		Stephan	
Adresse	Rue	3, allée de la Pagerie	
	Code postal et ville	92500	Rueil-Malmaison
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES	
Nom		YOKOTA	
Prénoms		Kazuhiko	
Adresse	Rue	66, rue du Vertbois	
	Code postal et ville	75003	Paris
Société d'appartenance (facultatif)		RHODIA RECHERCHES	
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Le 18 février 2004  Philippe DUBRUC			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



4 1 2

[illegible]

